第 28 卷　第 5 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.28　No.5
2016年9月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Sep.　2016

碳钢超声磷化及在模拟干热岩地热水中的耐蚀性能

孙秀秀[1]　刘明言[1,2]　宋军超[1]

1. 天津大学化工学院 天津化学化工协同创新中心 (天津) 天津 300072；
2. 化学工程联合国家重点实验室 (天津大学) 天津 300072

摘要：采用环境友好的硫酸羟胺为主要促进剂，避免使用强氧化性物质，并以超声处理来改进磷化工艺。通过动电位极化曲线方法研究了超声、促进剂、pH值和磷化时间对磷化膜耐蚀性能的影响。结果表明，超声处理能够细化磷化颗粒，提高其耐蚀性能。pH值和磷化时间显著影响磷化膜的耐蚀性，需保持在较优的范围。采用电化学阻抗谱研究了优化工艺得到的磷化膜在模拟干热岩地热水中的耐蚀性，发现其电荷转移电阻由碳钢的 1.44×10^3 Ω·cm^2 增加到 3.39×10^6 Ω·cm^2。

关键词：超声　磷化　干热岩　地热水　腐蚀

中图分类号：TQ050.9　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)05-0435-08

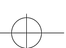
Ultrasonic-assisted Phosphating of Carbon Steel and Its Corrosion Performance in Simulated Geothermal Water of Hot-dry-rock

SUN Xiuxiu[1], LIU Mingyan[1,2], SONG Junchao[1]

1. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. State Key Laboratory of Chemical Engineering (Tianjin University), Tianjin 300072, China

Abstract: The problem of corrosion of carbon steel in geothermal water limits the efficient and economic utilization of geothermal energy. Ultrasonic assisted phosphating of carbon steel was carried out in a bath with environmentally friendly hydroxylamine sulfate as an accelerant, but without any strong oxidation chemicals, aiming to enhance the corrosion resistance of the steel. The effect of process parameters such as ultrasonic irradiation, accelerant, pH and time on the corrosion performance of the phosphate coatings was studied by potentiodynamic polarization curves. The results showed that the grain size of phosphate coatings was reduced and the corrosion resistance could be enhanced by ultrasonic irradiation. The pH value of the phosphate bath and phosphating time could be considered as two key parameters affecting the corrosion performance of the phosphate coatings significantly, therefore the two parameters should be optimized. The protection performance of phosphating coatings formed under optimal conditions was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy measurements. The charge transfer resistance of phosphate coatings is

定稿日期：2015-12-27
基金项目：国家高技术研究发展计划项目 (2012AA052804) 资助
作者简介：孙秀秀，女，1989年生，硕士
通讯作者：刘明言，E-mail：myliu@tju.edu.cn，研究方向为传热强化，表面工程及化学反应工程
DOI：10.11903/1002.6495.2015.349



$3.39\times10^6\ \Omega\cdot cm^2$, in the contrast, that for carbon steel is $1.44\times10^3\ \Omega\cdot cm^2$.

Key words: ultrasonic, phosphating, hot-dry-rock, geothermal water, corrosion

1 前言

碳钢的机械强度高，价格便宜，通常作为设备、管道或管件的材质在地热能利用系统等广泛应用。但是，碳钢的耐腐蚀性能很差[1]，极易腐蚀。

磷化作为一种表面处理技术，广泛应用于Fe、镀锌钢、Zn、Al等金属基底的预处理[2]。采用磷化处理是解决碳钢在地热水中腐蚀问题的一种可能的途径。目前，磷化技术的研究主要集中在改进磷化液和磷化工艺方面。

磷化处理技术常用的促进剂主要有亚硝酸盐[3-5]、氯酸盐[3,4,6]、硝酸盐[3,4,6]、钼酸盐[3,6]、氟化物[3,6]、金属离子[3,7]等，但这些促进剂大多具有一定的毒性，且易分解为有害化合物[8,9]，对环境的危害性较大。因此，环保无污染促进剂已成为国内外研究的热点。目前常用的环保促进剂有H_2O_2、羟胺基化合物和稀土元素等，其中H_2O_2是性能较好的促进剂，且副产物为H_2O，对环境完全无污染，但是H_2O_2在磷化过程中不稳定、易分解，工艺上很难控制[9]；稀土元素通常不作为主要的促进剂；羟胺基化合物，尤其是硫酸羟胺[10-14]，由于其稳定性、环境友好性等被广泛研究。Nicholson等[10]首次以羟胺作为磷化促进剂，得到了无定型磷化膜，证明了其可行性，但磷化工艺的弊端是温度为60 ℃，且需铬酸进行后处理。Kramer[11]在约50 ℃以硫酸羟胺为主要促进剂的磷化液中，首次获得了晶体磷化膜，此晶体磷化膜的形成更有利于涂层的抗腐蚀。肖先举等[12]研究表明，硫酸羟胺环保磷化液具有良好的成膜作用，但此磷化液中同时需要强加速剂协同促进磷化。鲁维国等[13]的研究表明，硫酸羟胺是良好的室温促进剂。Fang等[14]研究表明，低温条件下以硫酸羟胺为主要促进剂的磷化工艺，形成的磷化膜更致密更薄。但磷化速度较慢，形成的磷化膜的耐蚀性较差。目前的研究一般采用$NaNO_2$或者$NaClO_3$等氧化性强的促进剂配合使用，才具有较好的效果。为了避免使用这些氧化性强但对环境不利的促进剂，需采用其他的手段来强化磷化效果。

对于磷化工艺的改进上，主要有后处理、电化学处理和超声处理等。其中，超声处理不产生化学污染，且操作简单。Domnikov[15]研究发现，超声可以强化磷化过程，从而获得更低孔隙率和更高防腐性能的磷化膜。Yang等[16]研究表明，超声能增加磷化膜的膜重，减小孔隙率，增加成核中心，改善膜表面的形貌，并认为超声能够促进磷化是由于超声的空化作用所致。朱立群等[17]在低温条件下将超声运用于含NO_3^-促进剂的碳钢磷化，得到的磷化膜在3% NaCl溶液中产生锈蚀点的时间为4 h。因此，超声能有效地改善磷化膜的性能，但是应用于促进剂不强的磷化液中，得到的磷化膜的耐蚀性较差。而将超声处理运用于以硫酸羟胺为主要促进剂的环保磷化工艺，可能是强化磷化速度且形成耐腐蚀性能良好磷化膜的有效途径。

本文针对地热能利用系统中的碳钢基底材料，以环保的硫酸羟胺为主要促进剂，以超声强化磷化工艺制备磷化膜。随后以模拟干热岩地热水为腐蚀介质，评价超声工艺制备的磷化膜的耐腐蚀性能。

2 实验方法

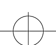
金属材料基底为20#碳钢样片，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.17~0.23，Si 0.17~0.37，Mn 0.35~0.65，Cr≤0.25，Ni≤0.30，Cu≤0.25，P≤0.035，S≤0.035，Fe余量。尺寸为50 mm×25 mm×2 mm。

磷化液的配方 (g/L) 为：ZnO 5~20，H_3PO_4 (85%)：50~80，硫酸羟胺 (HAS)：2~14，$NaNO_3$：20~50，50%$Mn(NO_3)_2$：2~12。所用的化学试剂均为分析纯。磷化工艺流程为：基底样片脱脂 → 醇洗 → 蒸馏水清洗 → 超声磷化 → 蒸馏水冲洗 → 晾干。磷化液的pH值为2.2~2.8。磷化方式为浸泡式，磷化温度为20~30 ℃，磷化时间为10~40 min。超声处理采用KQ-400KDE超声波清洗器，其功率为160~400 W，频率为40~100 kHz。

采用YP402N电子天平称重，采用PHB-4便携式pH计测量磷化液的pH值，采用环境扫描电镜 (SEM，S-4800) 观察磷化膜表面形貌。

磷化膜的耐蚀性能通过浸渍法和电化学检测方法评估。浸渍法按标准GBT6807-2001进行，在15~25 ℃下，将磷化后的试样浸入到3%NaCl溶液中，记录磷化膜出现锈蚀的时间。

电化学测试采用IM6&Zennium电化学工作站进行，三电极系统，辅助电极为铂电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，工作电极即为所测试样片。样片的测量面积为1 cm^2。测量腐蚀性介质为模拟干热岩地热水，其化学成分依据大庆莺深干热岩组分进行配比 (mg/L)：HCO_3^- 2560，Cl^- 4480，SO_4^{2-} 264，Ca^{2+} 25.1，Mg^{2+} 21.3，Na^+/K^+ 3910，总矿化度为



11300。配置模拟地热水所用的化学试剂均为分析纯。电化学测试在开路电位 (OCP) 下测量，且测量之前浸渍15 min以使系统达到稳定。极化曲线的电压扫描范围为−1.5~0.5 V (相对于饱和甘贡电极 (SCE))，扫描速率为1 mV/s，扫描步长为0.5 mV。电化学阻抗谱图 (EIS) 测量的频率范围为10^5~10^{-2} Hz，测量信号为幅值为10 mV的正弦波。极化曲线通过泰勒外推法[18]确定腐蚀电化学参数：腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、阳极Tafel斜率 (β_a) 和阴极Tafel斜率 (β_c)。极化电阻 (R_p) 通过公式 (1)[19]计算得出。电化学阻抗谱图通过等效电路拟合得出电化学参数R_f、R_{ct}、Q等。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \tag{1}$$

3 结果与讨论

3.1 磷化工艺参数对磷化膜腐蚀性能的影响

3.1.1 超声处理对磷化膜腐蚀性能的影响　图1为磷化液只含HAS促进剂时，施加超声处理与不加超声处理形成的磷化膜的SEM像。磷化液的pH值为2.4~2.8，超声处理的时间为30 min。超声处理的功率为160~400 W，频率为40~100 kHz。对比图1a和b，不经超声处理的磷化膜表面粗糙 (图1b)，磷化颗粒粗大，呈薄片状，尺寸在70~120 μm之间，且表面可以看到裸露的基底。而经过超声条件处理后的磷化膜表面致密 (图1a)，已完全覆盖基底表面，磷化颗粒为粗粒状，尺寸在5~20 μm之间。由此可见，超声能改善磷化膜的表观形貌，进而有利于磷化膜耐腐蚀性能的提高。

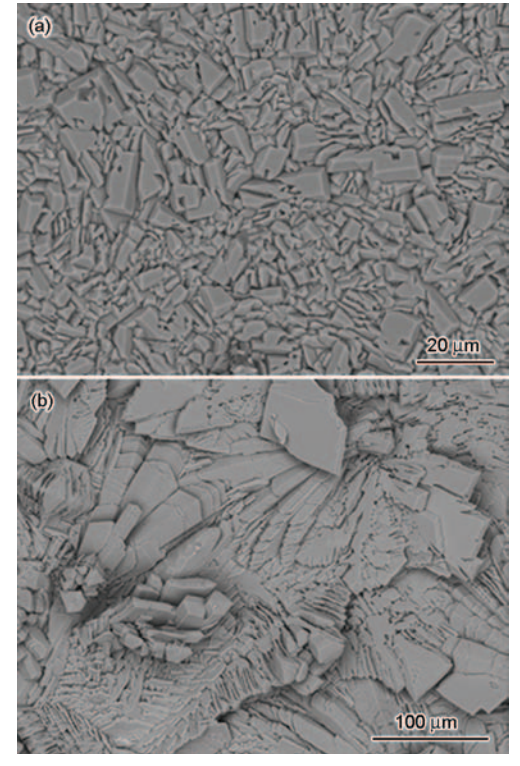


图1 施加超声处理与不加超声处理形成的磷化膜的SEM像

Fig.1 SEM micrographs of the microstructures of phosphate coatings with (a) and without (b) ultrasonic treatment

图2为只有HAS促进剂时的磷化液中，施加超声处理与不加超声处理所得的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表1为由极化曲线泰勒外推得到的电化学参数。由图2可以看出，磷化膜的阴极和阳极曲线相对于碳钢均左移，说明磷化膜可以有效地抑制电化学腐蚀中的阴极和阳极过程，且超声处理比不加超声处理所得的磷化膜左移的要明显。由表1可知，磷化液促进剂中只含HAS时所形成的磷化膜，在地热水中的腐蚀电流密度由1.49×10^{-5} A·cm^{-2}降低到7.32×10^{-6} A·cm^{-2}，相对于碳钢降低不到一个数量级，耐腐蚀性能有一定提高。而在磷化的同时施加超声处理后，磷化膜的腐蚀电流密度相比于碳钢基底由1.49×10^{-5} A·cm^{-2}降低到8.31×10^{-7} A·cm^{-2}，降低了近两个数量级。相对于不加超声处理的磷化膜，耐腐性能得到提高。对于腐蚀速率，碳钢基底、超声磷化、无超声磷化分别为0.1740，0.0854和0.0097 mm·a^{-1}，由此以硫酸羟胺

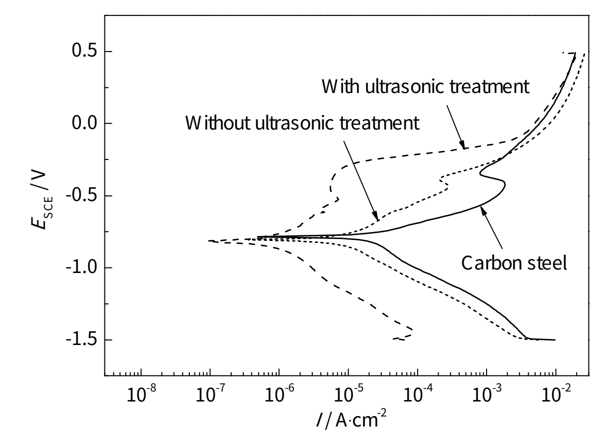


图2 超声与不加超声处理时的磷化膜在模拟地热水中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of carbon steel, phosphate coatings with and without ultrasonic treatment in simulated geothermal water of hot-dry-rock

为促进剂的磷化工艺形成的磷化膜具有一定的耐腐蚀性能，而施加超声处理后磷化膜的耐腐蚀性明显提高。这与超声所造成的空化作用有关。超声所造成的空化作用，能够导致基底与溶液界面局部高温高压，以此增加基底表面磷化的晶核，同时，超声能促进新鲜溶液扩散到金属溶液界面，从而形成性能较好的磷化颗粒[15]。

3.1.2 3种促进剂对磷化膜腐蚀性能的影响 促进剂决定着磷化成膜的程度，进而影响磷化膜的腐蚀性能。本磷化液主要的促进剂为硫酸羟胺。另外为了提高其耐蚀性，以Mn^{2+}、NO_3^-配合促进磷化。

图3为超声条件下HAS、HAS与Mn^{2+}、HAS与NO_3^-、HAS与Mn^{2+}和NO_3^-作用下，形成的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线，考察Mn^{2+}、NO_3^-的添加对磷化膜耐腐蚀性能的影响。表2为在极化曲线上进行泰勒外推得到的电化学参数。此磷化工艺中磷化液的pH值为2.4~2.8，磷化时间为30 min。结合图3和表2可知，以HAS单独作为磷化工艺的促进剂，腐蚀电流密度相比于碳钢基底降低约一个数量级，从腐蚀速率CR上来看从0.174 mm·a^{-1}降低到0.0097 mm·a^{-1}，具有一定的耐腐蚀能力。对于Mn^{2+}和NO_3^-的加入，相对于促进剂只有HAS的磷化膜，腐蚀电位均正移，腐蚀电流密度均降低，腐蚀速率均减小，在一定程度上提高了磷化膜的抗腐蚀性能。当磷化液中的促进剂为HAS、Mn^{2+}、NO_3^-作用时，磷化膜在模拟地热水中的抗腐蚀性能最好。极化曲线中腐蚀电流密度相比于碳钢基底从由1.49×10^{-5} A·cm^{-2}降低到1.04×10^{-7} A·cm^{-2} (降低了2个数量级)，腐蚀电阻由1006 Ω·cm^{2}增加到159，574 Ω·cm^2，腐蚀速率从0.1740 mm·a^{-1}降低到0.0012 mm·a^{-1}。

原因分析，Mn^{2+}的作用是在磷化膜上形成晶核中心，促进磷化颗粒的形成，同时参与成膜形成$Mn_2Zn(PO_4)_2·4H_2O$颗粒[20]；硝酸根离子在磷化液中起促进作用，主要原理如反应式 (2)[6]，消耗H^+，导致局部的pH值升高，从而促进H_3PO_4水解成更多的PO_4^{3-}，与Zn^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}生成磷化颗粒。

$$2NO_3^- + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2 + 2O_2^- + 2H_2O \quad (2)$$

3.1.3 不同pH值对磷化膜腐蚀性能的影响 pH值是影响磷化成膜及磷化膜性能好坏的一个重要参数。在磷化膜的形成过程中，H^+浓度的大小直接影响磷化的程度，从而影响磷化膜的表面特性和抗腐蚀性能。

图4为不同pH值时所形成的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表3为由极化曲线得到的电化学参数。磷化液以HAS、Mn^{2+}、NO_3^-为促进剂，并采用超声处理30 min。由图4和表3可知，在

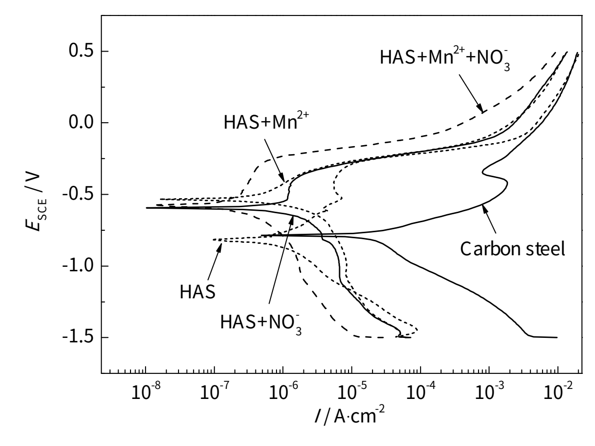


图3 不同促进剂下的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves of phosphate coatings using different accelerators in simulated geothermal water

表1 超声处理与不加超声处理时磷化膜在模拟地热水中极化曲线的电化学参数

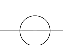
Table 1 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic curves of carbon steel, phosphate coatings with and without ultrasonic treatment in simulated geothermal water

Sample	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}	β_a / V·dec^{-1}	β_c / V·dec^{-1}	R_p / Ω·cm^2	CR / mm·a^{-1}
Carbon steel	−0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
Without ultrasonic	−0.815	7.32×10^{-6}	0.1015	0.1008	3000	0.0854
With ultrasonic	−0.832	8.31×10^{-7}	0.1381	0.0890	28285	0.0097

表2 不同促进剂下的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic curves of phosphate coatings using different accelerators in geothermal water

Accelerator	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}	β_a / V·dec^{-1}	β_c / V·dec^{-1}	R_p / Ω·cm^2	CR / mm·a^{-1}
Carbon steel	−0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
HAS	−0.832	8.31×10^{-7}	0.1411	0.1100	32309	0.0096
HAS+Mn^{2+}	−0.532	2.94×10^{-7}	0.0706	0.0358	35128	0.0034
HAS+NO$_3^-$	−0.595	2.79×10^{-7}	0.0392	0.0337	28242	0.0032
HAS+Mn^{2+}+NO$_3^-$	−0.576	1.04×10^{-7}	0.0941	0.0643	159574	0.0012



低pH值时 (本磷化液pH值为2.2，2.4时)，磷化膜的腐蚀电位均正移，腐蚀电流密度均降低不到1个数量级，耐腐蚀性能略有提高。且磷化液pH值为2.4所得的磷化膜的腐蚀电位的正移程度要高于pH值为2.2时，腐蚀电流降低的也相对较多。当磷化液的pH值升高到2.6左右，形成的磷化膜的腐蚀电流密度相对于碳钢可降低2个数量级，腐蚀速率可由0.1740 mm·a^{-1}降低到0.0020 mm·a^{-1}，相对于pH值为2.2，2.4时的磷化膜的耐蚀性有较大的提高。这主要是由于在较低的pH值时磷化液对基底腐蚀，而pH值的升高会促进磷化颗粒在基底的形成[21]。当继续升高pH值至2.8，磷化膜的腐蚀电位有所升高，腐蚀电流密度较pH值为2.6时接近。但是，pH值为2.6所形成磷化膜的阳极和阴极极化曲线，相对于碳钢左移程度比pH值为2.8时要多。且pH值为2.6所形成磷化膜的阳极Tafel斜率和腐蚀电阻，均高于pH值为2.8时的磷化膜。所以，当磷化液的pH值由2.6升高到2.8时，磷化膜的耐腐蚀性有所降低。这是由于当pH值较高时，磷化液对基底的腐蚀减弱，H^+转化为H_2的电子不充足，不能形成良好的磷化膜[21]。因此，磷化液的pH值必须保持在一定的范围，才能形成耐腐蚀性良好的磷化膜。

3.1.4 不同磷化时间对磷化膜腐蚀性能的影响　图5为不同超声磷化时间所形成的磷化膜，在模拟干热岩地热水中的极化曲线。表4为由极化曲线得到的电化学参数。磷化液以HAS、Mn^{2+}、NO_3^-为促进剂，并采用超声处理。由图5和表4可知，随着超声磷化时间从10 min增加到30 min，磷化膜的腐蚀电位逐渐正移，腐蚀电流逐渐降低，腐蚀电阻逐渐增加，腐蚀速率逐渐减小。可见磷化膜的耐腐蚀性能随着磷化时间的增加逐渐增强，这是由于磷化初期随着磷化时间的延长，磷化过程不断进行，磷化膜在基底慢慢的形成，最终完全覆盖基底表面，形成致密的磷化膜。再继续增加磷化的时间到40 min，虽然磷化膜的腐蚀电位有所正移，但是腐蚀电流有所增加，阳极塔菲尔斜率减小，腐蚀电阻减小，腐蚀速率相对于磷化时间为30 min时稍有增加。图6为磷化时间分别为30和40 min时，磷化膜的SEM像。由

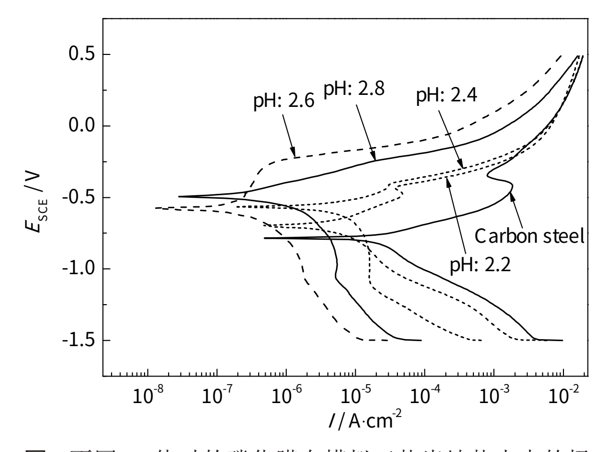


图4 不同pH值时的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of ultrasonic phosphate coatings obtained from the baths with different pH values in simulated geothermal water

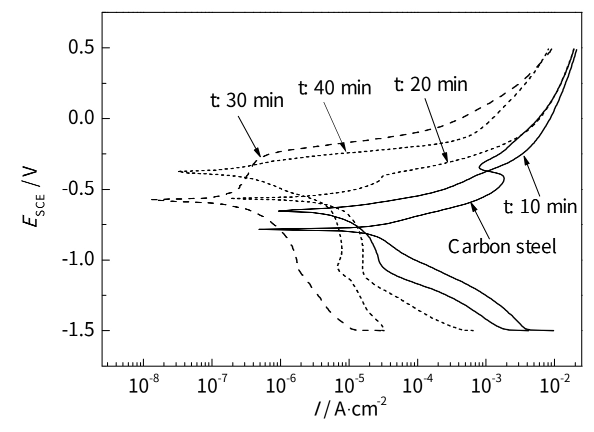


图5 不同超声磷化时间下的磷化膜在模拟干热岩地热水中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of ultrasonic phosphate coatings with different phosphating times in geothermal water

表3 不同pH值时的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic curves of phosphate coatings obtained from the baths with different pH values in geothermal water

pH value	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}	β_a / V·dec^{-1}	β_c / V·dec^{-1}	R_p / Ω·cm^2	CR / mm·a^{-1}
Carbon steel	−0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
2.2	−0.708	3.74×10^{-6}	0.0818	0.0742	4518	0.0436
2.4	−0.576	3.05×10^{-6}	0.0478	0.0764	4189	0.0355
2.6	−0.576	1.04×10^{-7}	0.0942	0.0643	159574	0.0012
2.8	−0.486	1.68×10^{-7}	0.0487	0.0385	55530	0.0020

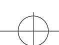


图6可看出，磷化时间为30 min时磷化膜已完全覆盖表面。而当磷化时间延长至40 min，磷化颗粒有所增大，表面堆积也相对杂乱，这可能导致耐腐蚀性能有一定程度的下降。

3.2 较优超声磷化工艺磷化膜的耐蚀性

在考察了磷化工艺参数对磷化膜腐蚀性能影响的基础上，对较优条件下所得的超声磷化膜进行性能测量。

3.2.1 *浸渍法* 在15~25 ℃下将磷化后的试样浸入到3% (质量分数) NaCl溶液中，此磷化膜出现锈蚀的时间为48 h。而鲁维国等[13]以$NaClO_3$和HAS为主要促进剂所得的磷化膜，在3%NaCl溶液中产生锈蚀点的时间为3 h。肖先举[12]在强促进剂和HAS配合使用的磷化液中的磷化膜的耐3%NaCl时间约为1 h。朱立群等[17]以NO_3^-为促进剂的碳钢超声磷化膜，其耐3%NaCl溶液的时间为4 h。同目前的磷化工艺相比，以硫酸羟胺为促进剂的超声磷化工艺，不仅环保，而且其磷化膜的耐蚀性有很大的提高。

3.2.2 *超声磷化在模拟干热岩地热水中的电化学阻抗谱测量* 对超声磷化膜进行电化学阻抗谱图的测量，测量介质为模拟干热岩地热水。图7为碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水介质中的Bode图和Nyquist图。由图7a，b的Bode图可以看出，碳钢的阻抗谱只有一个时间常数，而磷化膜阻抗谱的时间常数有两个，其中高频阶段的时间常数是由磷化膜涂层引起的。对比磷化膜和碳钢的总阻抗，磷化膜的总阻抗从10^3 Ω·cm^{2}提高到1.3×10^6 Ω·cm^2，提高3个数量级。图7c的Nyquist图谱上，低频区磷化膜的容抗弧半径要明显大于碳钢基底，表明该磷化膜在模拟干热岩地热水中的耐腐蚀性能得以提高。

图8为碳钢基底和磷化膜电化学阻抗谱的等效电路图。表5为由等效电路拟合得到的电化学参数，其中R_s为溶液电阻，R_{ct}为电荷转移电阻，Q_{dl}为常相位角元件，R_f和Q_f都是与涂层有关的参数。电荷转移电阻R_{ct}表示电荷转移的难易程度，在一定程度上可以表征磷化膜的耐腐蚀性能。电荷转移电阻越大，表示其抗腐蚀性能越强。表5中，碳钢的电荷转移电阻为1.44×10^3 Ω·cm^2，而磷化膜的电荷转移电阻提高到3.39×10^6 Ω·cm^2。磷化膜具有一定的阻止电荷转移的能力，即具有了在一定程度上阻止电化学腐蚀的能力。常相位角元件Q_{dl}是与电解质渗入有关的一个参数，数值越大表明其渗入越严重。

表4 不同超声磷化时间下的磷化膜在模拟干热岩地热水中极化曲线上的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters obtained from potentiodynamic curves of phosphate coatings with different phosphating times in simulated geothermal water

Phosphating time / min	E_{corr} / V	I_{corr} / A·cm^{-2}	β_a / V·dec^{-1}	β_c / V·dec^{-1}	R_p / Ω·cm^2	CR / mm·a^{-1}
Carbon steel	−0.786	1.49×10^{-5}	0.0557	0.0908	1006	0.1740
10	−0.663	5.16×10^{-6}	0.0351	0.1030	2205	0.0602
20	−0.576	3.05×10^{-6}	0.0478	0.0764	4189	0.0355
30	−0.576	1.04×10^{-7}	0.0942	0.0643	159574	0.0012
40	−0.386	2.64×10^{-7}	0.0334	0.0802	38803	0.0030

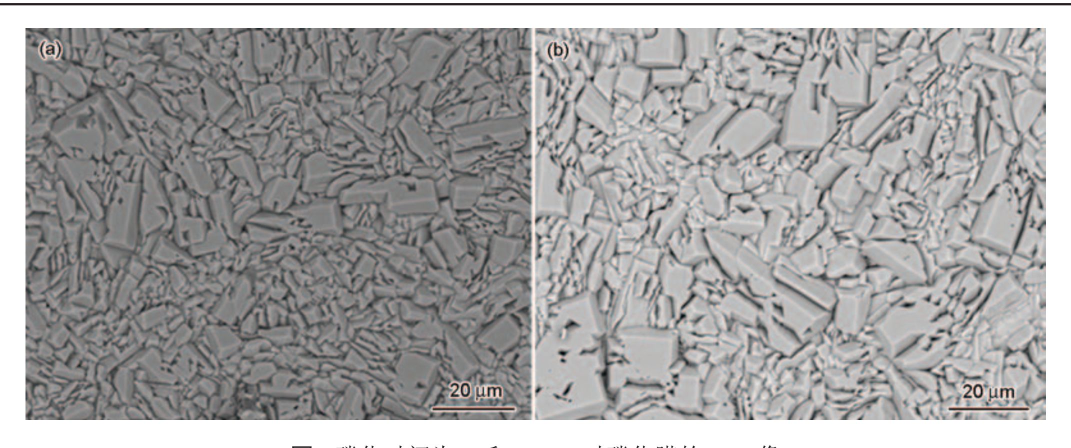


图6 磷化时间为30和40 min时磷化膜的SEM像

Fig.6 SEM images of phosphate coatings phosphating for 30 min (a) phosphating and 40 min (b)

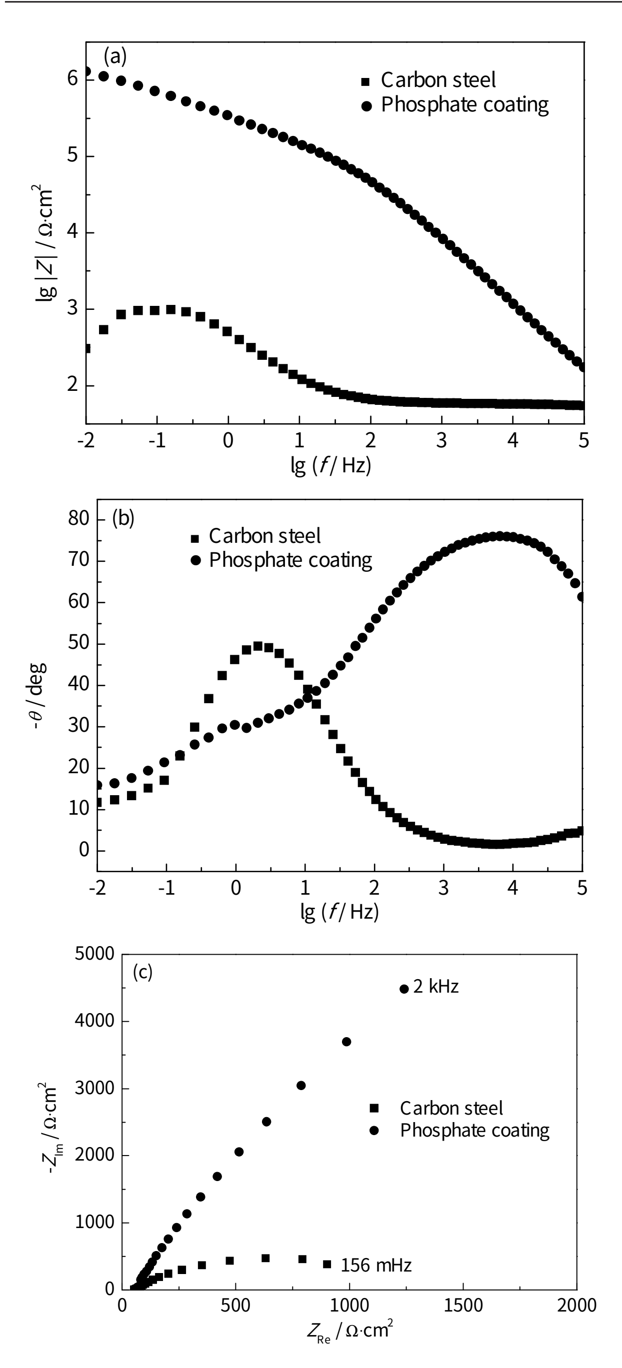


图7 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水介质中的电化学阻抗谱

Fig.7 Bode (a, b) and Nyquist diagrams (c) of carbon steel and ultrasonic phosphate coating in simulated geothermal water

表5中，碳钢的 Q_d 为463.5 μF·cm^{-2}，磷化膜的 Q_d 只有1.187 μF·cm^{-2}，表明磷化膜可以在腐蚀溶液与基底之间形成一层保护层。对于参数 n，磷化膜n值的显著减小可能与磷化膜表面的粗糙度有一定的关系。

4 结论

(1) 超声处理能改善磷化膜的表观形貌，细化磷化颗粒，提高磷化膜在地热水中的耐腐蚀性能。本磷

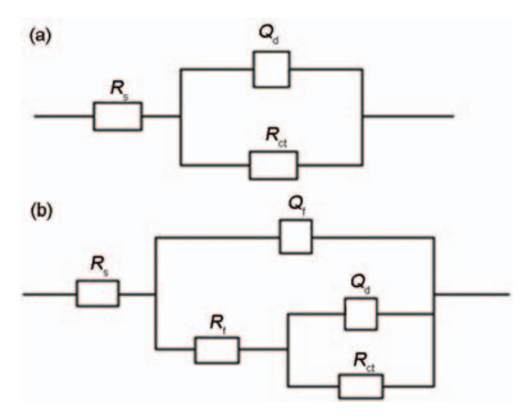


图8 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水中电化学阻抗谱的等效电路图

Fig.8 Equivalent circuits to model electrochemical behavior of carbon steel (a) and phosphate coating (b) in geothermal water

表5 碳钢和磷化膜在模拟干热岩地热水中电化学阻抗谱的拟合电化学参数

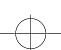
Table 5 Electrochemical parameters obtained from EIS data of carbon steel and ultrasonic phosphate coatings in geothermal water

Sample	R_s Ω·cm^2	R_f Ω·cm^2	R_{ct} Ω·cm^2	Q_d μF·cm^{-2}	n
Carbon steel	57	---	1.44×10^3	463.5	0.756
Phosphating coating	43	2.02×10^5	3.39×10^6	1.187	0.413

化工艺在超声条件下，促进剂采用HAS、Mn^{2+}、NO_3^- 3种促进剂协同促进磷化，得到的磷化膜的抗腐蚀性能最佳，极化曲线中腐蚀电流密度相比于碳钢基底可由1.49×10^{-5} A·cm^{-2}降低到1.04×10^{-7} A·cm^{-2}。

(2) pH值和磷化时间是磷化工艺两个重要参数。pH值过低不利于磷化颗粒的沉淀，过高磷化液对基底的腐蚀程度不够。同时，磷化时间的长短又决定着磷化膜的覆盖程度。因此，只有磷化液的pH值和磷化时间均需保持在较优的范围内，才能形成性能良好的磷化膜。

(3) 采用本文的优化磷化工艺制备的磷化膜，在3%NaCl溶液中浸渍，出现锈蚀的时间为48 h。同目前的磷化工艺相比，此磷化工艺不仅环保，而且其耐蚀性有较大程度的提高。同时，在模拟干热岩地热水中的电化学阻抗谱测试表明：相对于碳钢，磷化膜的总阻抗有较大的提高，碳钢的电荷转移电阻 R_{ct} 由1.44×10^3 Ω·cm^{2}提高到3.39×10^6 Ω·cm^2，常相位角元件 Q_d 由463.5 μF·cm^{-2}降低到1.187 μF·cm^{-2}，耐腐蚀性能显著提高。



参考文献

[1] 马欣. 金属在含氯离子水介质中的腐蚀行为 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(5): 5

[2] 陈红生. 磷化处理技术 [J]. 河北化工, 2011, 34(10): 50

[3] 张圣麟, 陈华辉, 李红玲等. 常温磷化处理技术的研究现状及展望 [J]. 材料保护, 2006, 39(7): 42

[4] Donofrio J. Zinc phosphating [J]. Met. Finish., 1999, 97: 71

[5] Popi´c J P, Jegdi´c B V, Bajat J B, et al. The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(24): 10855

[6] Li G Y, Lian J S, Niu L Y, et al. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(3/4): 1814

[7] 尹建军, 邵晖. 常温低锌磷化液的研究 [J]. 甘肃工业大学学报, 2002, 28(3): 132

[8] 李红玲, 杨玉萍, 赵凤梅. 环保型磷化技术的研究现状及进展 [J]. 涂料工业, 2010, 40(9): 75

[9] 张圣麟, 孔小波, 张明明等. 复合常温磷化促进剂研究 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(3): 126

[10] Nicholson A, Hyams M. Ferrous surface coating process using alkali metal phosphates and hydroxylamines [P], US, 2702768, 1955

[11] Kramer L S. Zinc phosphate coating process [P], US, 4865653, 1989

[12] 肖先举. 硫酸羟胺环保磷化液的研究 [J]. 中国资源综合利用, 2010, 28(4): 34

[13] 鲁维国, 李淑英. 羟胺低温磷化 [J]. 材料保护, 2004, 37: 39

[14] Fang F, Jiang J H, Tan S Y, et al. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 204(15): 2381

[15] Domnikov L. The effect of ultrasonics on the phosphating process [J]. Met. Finish., 1976, 65(2): 55

[16] Yang J K, Kim J G, Chun J S. A study of the effect of ultrasonics on manganese phosphating of steel [J]. Thin Solid Films, 1983, 101(3): 193

[17] 朱立群, 王喜眉, 王建华. 超声波作用下常温磷化工艺的研究 [J]. 航空学报, 2007, 28: 168

[18] Mundhenk N, Huttenloch P, Kohl T, et al. Metal corrosion in geothermal brine environments of the upper rhinegraben- laboratory and on-site studies [J]. Geothermics, 2013, 46: 14

[19] Shanaghi A, Sabour A R, Shahrabi T, et al. Corrosion protection of mild steel by applying TiO_2 nanoparticle coating via sol-gel method [J]. Prot. Met. Phys. Chem., 2009, 45(3): 305

[20] Li G Y, Niu L Y, Lian J S, et al. A black phosphate coating for C1008 steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 176(2): 215

[21] Akhtar A S, Wong K C, Mitchell K A R. The effect of pH and role of Ni^{2+} in zinc phosphating of 2024-Al alloy. Part I: Macroscopic studies with XPS and SEM [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 253(2): 493

